

L4 ANSWER 278 OF 340 CAPLUS COPYRIGHT 2006 ACS on STN

AN 1986:225368 CAPLUS

DN 104:225368

TI Aqueous alkali metal acrylates

IN Barthell, Eduard; Schmid, Otto

PA Fed. Rep. Ger.

SO Ger. Offen., 4 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 3432082	A1	19860306	DE 1984-3432082	19840831

PRAI DE 1984-3432082 19840831

OS CASREACT 104:225368

AB The title solns. with concns. of \leq 50% and free of polymerization inhibitors, are prepared by mixing **acrylic acid** (I) with aqueous slurries of alkaline earth carbonates, adding **alkali metal bicarbonates**, and separating alkaline earth carbonates. Thus, adding 720 kg I

as

rapidly as possible to a slurry of 500 kg CaCO₃ in 2160 kg H₂O, stirring 30 min, adding 840 kg NaHCO₃ in portions, and separating CaCO₃ gave 30%

aqueous Na

acrylate with a total processing time of 6

⑧ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3432082 A1

⑬ Int. Cl. 4:
C07C 57/04
C07C 61/41

⑭ Aktenzeichen: P 34 32 082.2
⑮ Anmeldetag: 31. 8. 84
⑯ Offenlegungstag: 6. 3. 86

⑰ Anmelder:

Barthell, Eduard, Dr.; Schmid, Otto, Dr., 4150
Krefeld, DE

⑱ Erfinder:

gleich Anmelder

Bibliotheek
Bur. Ind. Eigendom
7 APR. 1986

⑲ Verfahren zur Herstellung waessriger Losungen von Alkaliacrylat

Herstellung waessriger Losungen von Alkaliacrylaten bei Raumtemperatur, indem Acrylsaure in Gegenwart von CO₂ mit Erdalkalikarbonat in Erdalkaliacrylat und dieses durch Umsetzen mit Alkalikarbonat oder -sulfat in Alkaliacrylat ueberfuehrt und das gebildete Erdalkalikarbonat oder -sulfat abgetrennt wird. Die Acrylsaure kann durch Cu-II-Jonen stabilisiert sein.

DE 3432082 A1

EPO COPY

BUNDESDRUCKEREI 01.86 808 010/457

2/80

DE 3432082 A1

1. Verfahren zur Herstellung waessriger Loesungen von Alkalosalzen der Acrylsaeure, dadurch gekennzeichnet, dass durch Vereinigung einer waessrigen Aufschlemung eines Erdalkalikarbonats mit Acrylsaeure das Erdalkalisalz der Acrylsaeure erzeugt und dieses durch Zugabe eines Alkalibikarbonats in Alkaliacrylat ueberfuehrt und dessen entstandene Loesung vom Erdalkalikarbonat abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlemung des Erdalkalikarbonats vor der Vereinigung mit der Acrylsaeure bei normalem oder unter Ueberdruck mit CO₂ gesaettigt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung der Erdalkalikarbonataufschlemung mit der Acrylsaeure bei Raumtemperatur erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3 dadurch gekennzeichnet, dass eine mit Cu-II-Ionen stabilisierte Acrylsaeure oder deren waessrige Loesung verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 und 4 dadurch gekennzeichnet, dass als Erdalkalikarbonat CaCO₃ und als Alkalibikarbonat NaHCO₃ verwendet werden.

EPO COPY

'VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WAESSRIGER LOESUNGEN VON ALKALIACRYLAT'

2082
343
3
Die Neutralisation von Acrylsaeure oder deren Loesungen mit Alkalien oder deren Loesungen fuehrt zu Neutralisaten, die Nebenprodukte, insbesondere das Alkalisalz der Beta-Hydroxypropionsaeure enthalten, da das oertliche Auftreten von pH-Werten >8 beim Einbringen des Alkalis oder dessen Loesung nicht vermieden werden kann. Die Nebenprodukte, insbesondere das Alkalisalz der Beta-Hydroxypropionsaeure machen die so hergestellten Alkaliacrylatloesungen fuer Zwecke der radikalischen Polymerisation oder Kopolymerisation mit anderen Monomeren unbrauchbar: Die Nebenprodukte, insbesondere das Alkalisalz der Beta-Hydroxypropionsaeure wirken als Radikalstopper, sodass die Polyreaktion entweder gar nicht startet oder nur zu niedrigmolekularen Polymeren fuhrt.

Mit Alkalibikarbonaten, insbesondere NaHCO₃, oder deren Loesungen lassen sich zwar fuer die Polymerisation oder Kopolymerisation geeignete Neutralisate der Acrylsaeure herstellen, sofern man die Neutralisation bei maximal 0 Grad C durchfuehrt. Dieses Verfahren hat Nachteile: Einerseits erhaelt Wasser als Kuehlmittel aus, andererseits erhaelt man aufgrund der stoffimmanenten Schwerloeslichkeit der Alkalibikarbonate, insbesondere des NaHCO₃, nur Neutralisate mit niedrigem Gehalt an Alkaliacrylat. Zum Beispiel ergibt die Neutralisation einer 50%-igen Acrylsaeure mit einer bei 0 Grad C gesaettigten NaHCO₃-Loesung ein Neutralisat mit nur rund 6,4% Natriumacrylat.

Es wurde gefunden, dass sich bis 50% Alkaliacrylat, insbesondere Natriumacrylat enthaltende Loesungen frei von die Polymerisation dieser Loesungen hemmenden Nebenprodukten gewinnen lassen, wenn man Acrylsaeure oder deren Loesungen, die mit Cu-II-Ionen stabilisiert sein koennen bei Raumtemperatur in eine ueberschuessiges Erdalkalikarbonat, insbesondere CaCO₃, enthaltende Aufschlemung einbringt. Im Hinblick auf die Schwerloeslichkeit der Erdalkalikarbonate startet die Neutralisation zunaechst langsam, beschleunigt sich aber in dem Masse, in dem das bei der Neutralisation entstehende CO₂ die Loeslichkeit des Erdalkalikarbonats unter Erdalkalikarbonatbildung verbessert. Es ist daher von Vorteil von Anfang an die Erdalkalikarbonataufschlemung mit CO₂ zu saettigen, wobei zur weiteren Steigerung der CO₂-Saettigung der Aufschlemung auch unter Ueberdruck gearbeitet werden kann, zumal die in der Technik ueblichen Ruehrwerksreaktoren in der Regel einem Mindestbetriebsdruck von 3 atus genuegen. Das entstehende und/oder zugefuehrte CO₂ bewirkt zusaetzlich, dass die gesamte Reaktionsmasse staendig einen pH-Wert <8 besitzt, sodass die Wasseranlagerung an die Doppelbindung der Acrylsaeure und damit die Bildung von Beta-Hydroxypropionsaeure verhindert wird. Nach Einbringung der Acrylsaeure oder deren Loesung wird kurz nachgeruehrt und anschliessend die Loesung bzw. Aufschlemung des Erdalkaliacrylates mit einer der Acrylsaeuremenge aequivalenten Alkalibikarbonatmenge portionsweise versetzt, wobei das Erdalkalisalz der Acrylsaeure in das Alkalisalz ueberfuehrt wird und Erdalkalikarbonat und event. als Stabilisator verwendete Cu-II-Ionen als basische Karbonate ausfallen. Nach Abtrennen der Ausfaelung erhaelt man eine Alkaliacrylatloesung, die sich bestens zur Polymerisation oder Kopolymerisation verwenden laesst.

Die vorbeschriebene Arbeitsweise kann auch kontinuierlich gestaltet werden, indem zum Beispiel die Erdalkalikarbonataufschlemung in einem Schleifenreaktor umgepumpt wird und gleichzeitig Erdalkalikarbonataufschlemung und Acrylsaeure oder deren Loesung eingespeist und waessriges Erdalkaliacrylat ausgeschleusst und CO₂ entspannt werden wobei im Reaktor Normal- oder Ueberdruck gehalten werden kann.

EPO COPY

BEST AVAILABLE COPY

3
Blatt 02

Die folgenden Beispiele sollen das neue Verfahren eingehender darstellen:

Beispiel 1:

In einem Ruehrwerksreaktor werden in eine Aufschlemung von 500 kg CaCO₃ in 2160 kg Wasser 720 kg Acrylsaeure schnellstmogalich einlaufen gelassen. Nach 0,5-stuendigem Nachruehren wird portionsweise mit 840 kg NaHCO₃ versetzt, abermals 0,5 Stunden nachgeruehrt und vom gebildeten CaCO₃ abgetrennt. Der gesamte Vorgang laesst sich in 6 Stunden durchfuehren, sodass 4 Chargen/Tag durchfuehrbar sind und 12,4 t 30%-ige Natriumacrylatloesung/Tag gewonnen werden koennen, entsprechend einer Jahresproduktion von mindestens 2400 t bei 200 Arbeitstagen.

Beispiel 2:

In einem Rundkolben mit Ruehrwerk werden in eine Aufschlemung von 99 g BaCO₃ in 220 ml Wasser, die mit CO₂ gesaettigt ist, 72 g Acrylsaeure bei Raumtemperatur eingetragen. Nach kurzem Nachruehren wird portionsweise mit 84 g NaHCO₃ versetzt, nachgeruehrt und nach Sedimentation des BaCO₃ die gebildete ca.30%-ige Natriumacrylatloesung dekantiert.

Beispiel 3:

Werden 200 g der Natriumacrylatloesung gemaeß Beispiel 2 mit Kaliumpersulfat initiiert, so entsteht unter Temperatursteigerung bis 95 Grad C ein steifes Gel.

Werden 200 g Natriumacrylatloesung (30%-ig), die durch uebliche Neutralisation mit NaHCO₃ gewonnen wurde, mit Kaliumpersulfat initiiert, so tritt weder ein Temperaturanstieg noch eine Viskositetszunahme der Loesung ein: Die Polymerisation ist offensichtlich inhibiert.

EPO COPY